

1/7/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010578265 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1996-075218/ 199608

**Precoat type adhesive compsn. useful for locking screw members - contg.  
bisphenol-A polymethacrylate monomer, polymerisation initiator, promoter,  
aq. binder and opt. filler, preventing screw loosening**

Patent Assignee: TOKYO THREE BOND CO LTD (TOKT )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 7331187	A	19951219	JP 94151802	A	19940610	199608 B
------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 3052735	B2	20000619	JP 94151802	A	19940610	200033
------------	----	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 94151802 A 19940610

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 7331187	A	E 6	C09J-004/06	
------------	---	-----	-------------	--

JP 3052735	B2	6	C09J-004/06	Previous Publ. patent JP 7331187
------------	----	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 7331187 A

A precoat type adhesive compsn. (P) for locking screw members,  
contains:

(A) monomer or oligomer contg. polymerisable double bond(s) in  
molecular terminals,

(B) microcapsule contg. polymerisation initiator,

(C) polymerisation promoter,

(D) aq. binder of formula (1), and opt.

(E) filler.

Formula (1)-P

R = 1-4C alkyl gp.;

l = 1-15; and

m + n = 85-99.

USE - (P) is suitable as self-locking adhesive compsns. for screw  
parts of screws, bolts, and nuts.

ADVANTAGE - (P) can effectively prevent various screws from  
loosening.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A21; A81; G03; Q61

International Patent Class (Main): C09J-004/06

International Patent Class (Additional): C09J-004/00; C09J-129/14;

C09J-133/14; C09J-163/00; F16B-033/06; F16B-039/22

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-331187

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J	4/06	J B M		
	4/00	J B T		

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-151802	(71)出願人	000132404 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狹間町1456番地
(22)出願日	平成6年(1994)6月10日	(72)発明者	三瓶 譲 東京都八王子市狹間町1456 株式会社スリーボンド内
		(74)代理人	弁理士 田中 昭雄

(54)【発明の名称】 ねじ部材の緩み止め用接着剤組成物

(57)【要約】

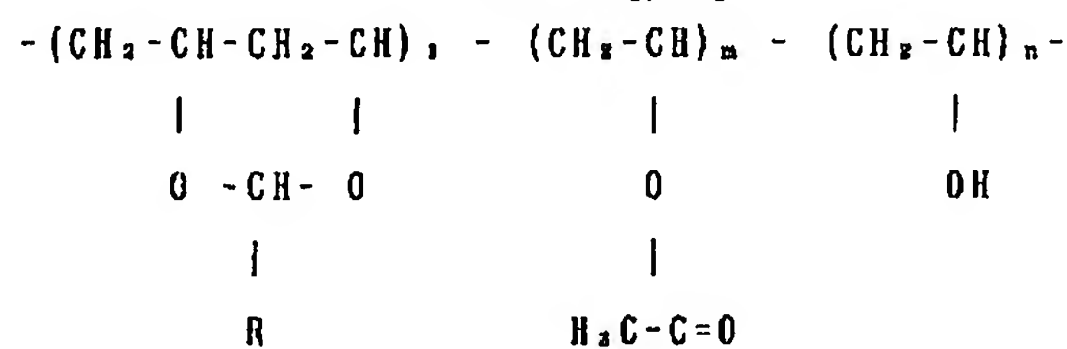
【構成】ねじ部材の緩み止め用プレコート型接着剤組成物において、a)分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマー

\* b) 重合開始剤を内包するマイクロカプセル

c) 重合促進剤

d) 下記式に示す水性バインダー

\* 【化1】



(式中Rは炭素1～4のアルキル基、lは1～15、m+n=85～99である)を含むねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【効果】水性バインダーとして前記構造式のポリビニルアセタール樹脂を使用することにより、a)のモノマー

又はオリゴマーとc)の重合促進剤乃至b)のマイクロカプセルを水性バインダー中に長期間に亘って安定した懸濁状態で分散でき、したがって長期保存可能な緩み止めプレコートされたねじ部材が得られる。

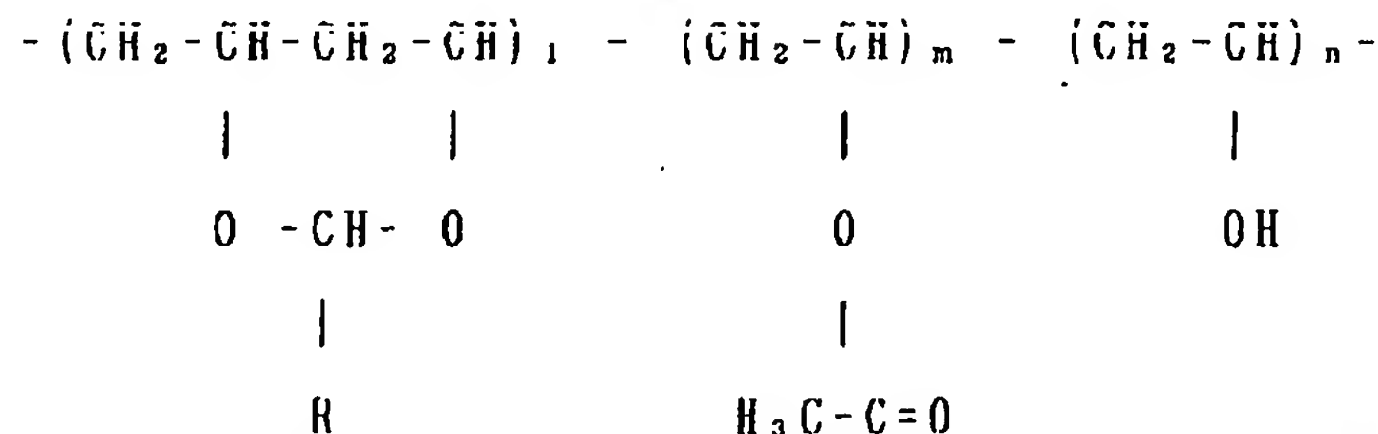
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ねじ部材の緩み止め用プレコート型接着剤組成物において、

a) 分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマー



(式中Rは炭素1～4のアルキル基、1は1～15、m+n=85～99である)を含むことを特徴とするねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項2】 前記a)の分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマーが水に対し重量比が10%以下の溶解性を有する特許請求の範囲第1項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項3】 前記a)の分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマーがビスフェノールA型の(メタ)アクリレート及びグリシジル(メタ)アクリレートである特許請求の範囲第2項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項4】 前記b)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの壁膜が耐水性を有する特許請求の範囲第1項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項5】 前記b)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの壁膜がメラミン系樹脂である特許請求の範囲第4項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項6】 前記b)のマイクロカプセルに内包される重合開始剤がジアシルパーオキサイドである特許請求の範囲第1項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項7】 前記c)の重合促進剤が3級アミンである特許請求の範囲第1項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項8】 前記c)の重合促進剤がジメチルパラトルイジンである特許請求の範囲第7項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項9】 ねじ部材の緩み止め用プレコート型接着剤組成物において、

a) 分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマー

b) 重合開始剤を内包するマイクロカプセル

c) 重合促進剤

d) 下記式に示す水性バインダー

【化1】 (式中Rは炭素1～4のアルキル基、1は1～15、m+n=85～99である)

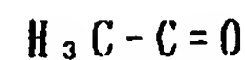
e) 充填剤

\* b) 重合開始剤を内包するマイクロカプセル

c) 重合促進剤

d) 下記式に示す水性バインダー

【化1】



を含むことを特徴とするねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項10】 前記a)の分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマーが水に対し重量比で10%以下の溶解性を有する特許請求の範囲第9項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項11】 前記a)の分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマーがビスフェノールA型の(メタ)アクリレート及びグリシジル(メタ)アクリレートである特許請求の範囲第9項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項12】 前記b)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの壁膜が耐水性を有する特許請求の範囲第9項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項13】 前記b)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの壁膜がメラミン系樹脂である特許請求の範囲第12項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項14】 前記b)のマイクロカプセルに内包される重合開始剤がジアシルパーオキサイドである特許請求の範囲第9項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項15】 前記c)の重合促進剤が3級アミンである特許請求の範囲第9項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項16】 前記c)の重合促進剤がジメチルパラトルイジンである特許請求の範囲第15項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【請求項17】 前記e)の充填剤の形状が鱗片状である特許請求の範囲第9項記載のねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ネジ、ボルト、ナット等のねじ部材の螺合面に塗布して緩み止めや密着性(以下、緩み止めと総称する)の付与を図るためのセルフロックングねじ部材用接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ネジ、ボルト、ナット等の螺着部材の螺合面（ネジ山）等に塗布する緩み止め用接着剤としては、溶媒として有機溶媒又は水を使用し、反応性接着剤を内包したマイクロカプセルとバインダーとしての樹脂からなる組成物が、特公昭45-11051号、特公昭52-46339号、特開平2-308876号、特開昭53-11883号等が知られている。

【0003】また、特開昭57-192476号には同様な目的の緩み止め用接着剤として重合性モノマー、重合開始剤を内包したマイクロカプセル、重合促進剤及びエチレン-マレイン酸無水物の水性バインダーからなる組成が開示されている。

【0004】更に、本出願人自らもこれらに類似する技術としてエポキシ樹脂を内包したマイクロカプセルとエポキシ樹脂のアミン系硬化剤、水溶性ポリアセタールからなる水性バインダーとからなる接着剤組成物を開示している（特開平5-140514号）。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、これら従来から知られているマイクロカプセル型接着剤の内、反応性主剤と反応性開始剤（硬化剤）をそれぞれマイクロカプセル化したタイプは、接着剤としての保存安定性に優れているもののマイクロカプセルを多量に使用するため、コスト的に問題があり、また使用できる反応性主剤の量が制限されるため、接着力そのものが不十分であったりした。

【0005】一方、水性バインダーが完全に水溶性であると、ボルト等に塗布後の乾燥時間に時間がかかり、生産性が極めて悪くなる等の欠点があるが、前記特開平5-140514号に使用した水性バインダーは適度の水溶性であり、乾燥に時間がかかる等の問題点は解消される。

【0006】しかし、前記特開平5-140514号ではこれら水性バインダー中にエポキシ樹脂を内包したマイクロカプセルと硬化剤を溶解乃至分散させ、更にバインダー自体を水中に一部溶解した懸濁状態でボルト等の螺合部に塗布して乾燥させてプレコートボルトを製造するため、乾燥後に形成される塗膜自体が硬く、比較的脆いため、ボルトの締め込み時に塗膜が一部剥れ落ち、カスが発生するという問題点があった。

【0007】また、前記特開昭57-192476号では水性バインダー中にマイクロカプセルを分散させた重合性モノマー、重合促進剤が懸濁状態で分散したエマルジョンの状態にあり、更にバインダー自体を水中に一部溶解した懸濁状態でボルト等の螺合部に塗布して乾燥させてプレコートボルトを製造するのであるが、これではボルト等に塗布前の組成物のエマルジョンの状態の安定性乃至塗布後の乾燥塗膜の安定性が何れも不十分であり、したがって長期保存可能な緩み止めプレコートボルトを得ることができなかった。

【0008】

【問題点を解決するための手段】この発明は、上記実情に鑑み、ねじ部材の緩み止め用プレコート型接着剤組成物において、

a) 分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマー

b) 重合開始剤を内包するマイクロカプセル

c) 重合促進剤

d) 下記式に示す水性バインダー

【化1】（式中Rは炭素1～4のアルキル基、lは1～15、m+n=85～99である）からなるねじ部材の緩み止め用接着剤組成物を提案するものである。

【0009】即ち、この発明ではボルト等に塗布前にはd)の水性バインダー中に、b)のマイクロカプセルを分散させたa)のモノマー又はオリゴマーとc)の重合促進剤を懸濁状態で分散させ、更にd)の水性バインダー自体も水中に一部溶解した懸濁状態にあり、更にボルト等に塗布後はd)の水性バインダー中に、b)のマイクロカプセルを分散させたa)のモノマー又はオリゴマーとc)の重合促進剤を懸濁分散させた状態でボルト等に見掛け固体状態で固定されるが、この発明では水性バインダーとして前記構造式のものを使用することにより、塗布前乃至塗布後の前記状態を長期間に亘って安定に保つことができることを見出したものである。

【0010】更に、この発明で使用する水性バインダーは水中に一部溶解して懸濁状態になるため、乾燥が容易になり、ボルト等に塗布した後の見掛け乾燥した塗膜が早期に得られるようになる。

【0011】この発明で使用するa)の分子の末端に重合性二重結合を有するモノマー又はオリゴマーとは、水に対し、重量比で10%以下の溶解性を示すものが適当であるが、これに限定されない。

【0012】具体的には、ビスフェノールA型の（メタ）アクリレート或は、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0013】次に、b)重合開始剤を内包するマイクロカプセルの内、重合開始剤としては、パーオキシサイド、ハイドロパーオキシサイド、パーエステル及びパーアミド類が使用でき、好ましくはパーオキシサイド類更に好ましくはジアシルパーオキシサイドである。

【0014】また、マイクロカプセルの壁膜を形成する壁材は、アルデヒド樹脂又は尿素樹脂が用いられており、アルデヒド樹脂としては尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられ、尿素樹脂としては、ポリウレア、ポリウレタン樹脂等が挙げられるが、特に好ましいのはメラミン樹脂である。

【0015】また、カプセルの粒径は、数 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ 程度まで使用できるが、好ましくは20乃至60 $\mu\text{m}$ である。

【0016】c)重合促進剤としては、アミン類、スルフィミド類等従来公知のものが使用できるがこれらに限



定されるものでない。

【0017】具体的には、N、Nジメチルパラトルイジンのような第3級アミン類や3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンズイソチアゾール-1, 1-ジオキサイドのようなスルフィミド類が挙げられるが、特に好ましいのはN、Nジメチルパラトルイジンである。

【0018】d) 水性バインダーとしては、下記一般式で示される。

【化1】(式中Rは炭素1~4のアルキル基、1は1~15、m+n=85~99である)で、ポリビニルアルコールにアルデヒドを反応させて作られ、好ましくは、上記式中の1が1~5、mは10~14、nは80~87のものが適当である。

【0019】上記水性バインダーの具体例としては積水化学社製ポリビニルアセタール樹脂のエスレックスKWシリーズが挙げられる。

【0020】上記a)~d)の組成物は、水溶液としてボルト、ネジ、ナット等の螺合部を有する部材に予め塗布して使用される。

【0021】この調整された懸濁液は、自動塗布機や刷毛塗り等によりボルト等の螺合部に塗布された後、常温又は加熱炉にて水溶液中の水分を蒸発、揮散させてボルト等の螺合面に固着させる。

【0022】このようにボルト等に固着された上記a)~d)の組成物は、前記a)、c)はd)に溶解分散した状態で、またb)はa)に分散した状態で存在し、見掛け固体状態となってボルトに固定される。

【0023】そして、使用の際には、ナット等と締め付け合わせられることによって、前記組成物中のb)の重合開始剤を内包したマイクロカプセルが破壊され、内包物の重合開始剤が流出し、また一方、この締め付けによってd)の水性バインダーからしみ出したa)のモノマー又はオリゴマーと重合し硬化して、ボルトとナットは固着されることとなるが、この発明ではボルトに前記組成物がプレコートされた状態では、前記a)~d)の組成物が極めて安定しているため、長期の保存が可能となる。

【0024】前述の懸濁液の調整は、ボルト、ネジ、ナット等の大きさや、塗布面の広さ等によって、また水溶液を構成するa)~d)各物質の種類や配合量によっても適当に変化する。

【0025】一般に水に対してd)の水性バインダーの量が多過ぎると締め込み時(ボルト等の使用時)のカス

の発生が多くなり、また接着力が不足したりし、反対に少な過ぎると良好な懸濁状態が崩れたり、ボルト等に塗布後見掛けドライの状態にならなかつたりする。

【0026】また更に、a)のモノマー又はオリゴマーの量に対するb)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの量及びc)の重合促進剤の量は、a)のモノマー又はオリゴマーを重合硬化するのに十分な量であればよいが、a)のモノマー又はオリゴマーの安定性を損なわない程度に、多少過剰に配合することが好ましい。

【0027】この水溶液の好ましい一例として、水50重量部に対してa)のモノマー又はオリゴマー30~50重量部、d)の水性バインダー10~30重量部、b)の重合開始剤を内包するマイクロカプセル1~5重量部、c)の重合促進剤を0.5~5重量部を水に混合し懸濁液として調整されたものを挙げることができる。

【0028】この発明は、更にe)の充填剤を必要に応じて添加することができ、これらe)の充填剤は、上記a)~d)の組成物をボルト等に塗布して使用した際に、ボルトの固着力を向上させる目的で、またb)の重合開始剤が内包されたマイクロカプセルがボルトの締結時に破壊され易いように適当に配合され、その配合量はa)~d)の組成物100重量部に対して1~10重量部添加するのが好ましい。

【0029】e)の充填剤の種類等は、特に限定されないが、前記目的を達成させるためには、鱗片状、針状等の形状のものが適当であり、またその粒径は前記組成物をボルト等に塗布する際に不都合でない程度、例えば100μ以下であればよい。

【0030】また、この発明はa)の重合性モノマー又はオリゴマーに安定性を与えるのに従来よく知られた重合禁止剤やキレート化剤を使用することができ、具体的には禁止剤としてハイドロキノン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン等で、キレート剤としてはβ-ジケトン、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等がある。

【0031】更に、この発明は他に、可塑剤、顔料、染料、希釈剤及びこの技術分野において従来公知のものが、この発明の目的を阻害しない程度に任意に適当な手段を用いて添加することができる。

【0032】

【実施例】次に実施例を用いて詳述するが、この発明はこれらの何ら限定されるものではない。

#### 実施例1

- |       |  |       |
|-------|--|-------|
| a) 成分 | ビスフェノールA型エポキシアクリレート<br>(BPE-4 新中村化学社製)             | 40重量部 |
| b) 成分 | ジアシルパーオキサイドを50% 内包して壁膜をメラミンホルムアルデヒド樹脂で構成したマイクロカプセル | 3重量部  |
| c) 成分 | ジメチルパラトルイジン  | 2重量部  |
| d) 成分 | ポリビニルアセタール樹脂<br>(エスレックスKW 積水化学社製)                  | 20重量部 |

上記a)～b)を40重量部の水に混合攪拌して懸濁液を製造する。次にこの組成物を亜鉛-クロメートメッキされたボルト(M10 P1.5)のねじ部に塗布し、常温にて乾燥\*

\*させ、プレコートボルトを得た。

#### 【0033】実施例2

- a) 成分 グリシジルメタアクリレート  
(ブレンマーG 日本油脂社製) 40重量部
- b) 成分 ベンゾイルパーオキシドを50% 内包して壁膜をメラミン-ホルムアルデヒド樹脂で構成したマイクロカプセル 3重量部
- c) 成分 3-オキソ-2, 3-ジヒドロベンズイソチアゾール-1, 1-ジオキサイドジメチルパラトルイジン 2重量部
- d) 成分 ポリビニルアセタール樹脂  
(エスレックKW 積水化学社製) 20重量部

上記a)～d)を40重量部の水に混合攪拌して懸濁液を製造した。次にこの組成物を亜鉛-クロメートメッキされたボルト(M10 P1.5)のねじ部に塗布し、常温にて乾燥※

※させ、プレコートボルトを得た。

#### 【0034】実施例3

- a) 成分 ビスフェノールA型エポキシアクリレート  
(BPE-4) 40重量部
- b) 成分 ジアシルパーオキシドを50% 内包して壁膜をメラミン-ホルムアルデヒド樹脂で構成したマイクロカプセル 3重量部
- c) 成分 ジメチルパラトルイジン 2重量部
- d) 成分 ポリビニルアセタール樹脂  
(エスレックKW 積水化学社製) 20重量部
- e) 成分 鱗片状充填剤  
(ミストロベーパー 日本ミストロン社製) 5重量部

上記a)～e)を40重量部の水に混合攪拌して懸濁液を製造した。次にこの組成物を亜鉛-クロメートメッキされたボルト(M10 P1.5)のねじ部に塗布し、常温にて乾燥させてプレコートボルトを得た。

常温にて乾燥させてプレコートボルトを得た。

【0036】カスの確認：上述のトルク試験の際のプレコートボルトにナットを組み付ける際に、ボルトに塗布された塗膜が削れ、カスが発生するか否を確認した。

#### 【0035】比較例1

実施例1のd)成分であるポリビニルアセタール樹脂に代えてエチレン-マレイン酸無水物線状コポリマー(モンサント社製)を使用し、他の成分は実施例1と同様にして懸濁液を製造した。次にこの組成物を亜鉛-クロメートメッキされたボルト(M10 P1.5)のねじ部に塗布し、

【0037】トルク試験：上述した方法により得られたプレコートボルトにナットを組み付け、300Kgf・cmで締め付けた後、6時間各放置し、緩め時のトルクを測定した。この結果を下記の表1に示す。

#### 【0038】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
カスの発生	○	○	○	△
乾燥性	良好	良好	良好	やや良
トルク試験 (Kgf・cm)				
6時間後の	385	340	455	410
破壊トルク	370	360	410	310
n = 4	350	370	450	350
	390	375	400	380

○：削りカスの発生が極めて少ない。

○：削りカスの発生が少ない。

△：削りカスの発生がやや少ない。

【0039】表1より明らかなように、この発明の実施例1～3では比較例1に比べて6時間経過後においてもバラツキのない安定した固着力を示し、また塗布後の乾燥が速く、量産性に優れ、更に締め込み時のカスの発生が少なく、また実施例3に見るように充填剤を添加することにより、破壊トルクを向上させることができる。

【0040】

【発明の効果】以上要するに、この発明によれば水性バインダーとして前記構造式のポリビニルアセタール樹脂を使用することにより、a)のモノマー又はオリゴマーとc)の重合促進剤乃至b)のマイクロカプセルを水性バインダー中に長期間に亘って安定した懸濁状態で分散でき、したがって長期保存可能な緩み止めプレコートされたねじ部材が得られる。